

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-50573

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月3日

D 06 M 13/38
C 08 J 5/06

6768-4L
7206-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 炭素繊維用サイジング剤

⑯ 特 願 昭61-188854

⑰ 出 願 昭61(1986)8月12日

⑱ 発 明 者	齊 藤 誠	埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-4-6
⑲ 発 明 者	土 岐 博	埼玉県比企郡滑川町羽尾1064
⑳ 発 明 者	宮 崎 誠	埼玉県坂戸市柳町4-3
㉑ 発 明 者	井 上 寛	埼玉県入間郡三芳町北永井852-77
㉒ 出 願 人	東亜燃料工業株式会社	東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
㉓ 代 理 人	弁理士 滝田 清輝	外1名

明細書

1. 発明の名称

炭素繊維用サイジング剤

2. 特許請求の範囲

不飽和アルコールとイソシアネート化合物を反応せしめた不飽和ウレタン化合物を主成分とする反応生成物からなる炭素繊維用サイジング剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は炭素繊維用サイジング剤に関する。
更に詳しくは、本発明は炭素繊維複合材料を製造するに用いた、炭素繊維用サイジング剤に関する。
(従来の技術)

従来、自動車、航空機その他の各種産業分野において、軽量、高強度、高弾性率等の性質を有する高性能素材の開発が要望されていた。近年、このような要望に対し開発された炭素繊維の優れた素材性能が認められつつあり、その応用範囲がスポーツグッズ、建材等を中心に急速に広がっている。これらの各種分野への応用は、主として、炭

素繊維とエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリアセタール、ポリカーボネート、線状ポリエステル等の熱可塑性樹脂等をマトリックス樹脂とした複合材料の形でなされている。

この場合、複合材料の製造工程における炭素繊維の未扱いを良好なものとするために、集束剤を使用することが知られているが、更に、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性は炭素繊維の表面処理によって改良され、かかる観点から上記集束剤の選択が重要であることも知られている。

即ち、一般に、表面処理剤で処理された炭素繊維は、使用した表面処理剤に依存して、マトリックス樹脂との接着性が変化する。従って、例えば複合化のマトリックスとしてエポキシ樹脂を使用する場合には、これと複合化する炭素繊維には、エポキシ樹脂との接着性を改善する目的で選択されたエポキシ系のサイジング剤を適用する必要がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、複合化の成形サイクルの短縮化が要求され、成形コストの低減が要求されるに従い、最近においては、硬化時間の短い不飽和ポリエステル(UP)やビニルエステル樹脂(VE)との複合化が重要となってきた。この場合、炭素繊維にエポキシ系のサイジング剤を適用した従来法においては、炭素繊維と不飽和ポリエステル又はビニルエステルとのなじみが悪く、接着性の指標であるマトリックス樹脂と炭素繊維間の層間剪断強度(ILSS)が低く、実用に耐えないという欠点があった。

特公昭59-43298号公報には、かかる欠点を改良したサイジング剤が開示されているが、尚ILSSが十分ではない。

一般にサイジング剤は、溶剤に溶解させたりエマルジョンとして分散させた後、ディッピング等の適当な手段によって繊維に付与され、次いで乾燥される。この時、溶媒や分散媒が蒸発し、次いでサイジング剤自身が融解して繊維の表面を薄く

覆って被膜を形成し、それによって繊維の集束性を改善する。従って、サイジング剤の繊維に対する付着性が十分に良好であると同時に、マトリックス樹脂との接着性が強固となることが好ましい。

本発明者等は、反応性の二重結合を有する不飽和ウレタン化合物が、不飽和ポリエステル又はビニルエステルをマトリックス樹脂として使用する場合に、上記の条件を十分に満足することを見出し本発明に到達した。

従って、本発明の第1の目的は、不飽和ポリエステル及びビニルエステルとの複合化に適した炭素繊維のサイジング剤を提供することにある。

本発明の第2の目的は、接着性の良好な、炭素繊維と不飽和ポリエステル又はビニルエステルの複合材料を提供することにある。

本発明の第3の目的は、炭素繊維を用いた複合材料の成形サイクルを短縮化する方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の上記の諸目的は、不飽和アルコールと

イソシアネート化合物を反応せしめた不飽和ウレタン化合物を主成分とする反応生成物からなる炭素繊維用サイジング剤によって達成された。

本発明で使用する不飽和アルコールは、イソシアネートと反応してウレタン結合を形成する化合物の中から任意に選択することができる。このような不飽和アルコールとしては、例えばアリルアルコール、クロチルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1、4-ジオール、2-ペンテン-1-オール、3-ペンテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、4-ペンテン-2-オール、1-ヘキセン-3-オール、3-ヘキセン-1-オール、2-ヘキセン-1-オール、4-ヘキセン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール等のオレフィン系アルコール、及び不飽和カルボン酸のアルキレンオキシド付加物等を挙げることができる。ここで言う不飽和カルボン酸とは、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、アングリカ酸、

エチルクロトン酸、オレイン酸、エルカ酸、エライジン酸、マレイン酸、フマル酸、アリルマロン酸、イタコン酸、シトラコン酸等であり、又アルキレンオキシドとは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等である。

本発明で使用するイソシアネート化合物は、例えば、トリレンジイソシアネート、ジトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジメチルジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート等の公知のイソシアネート化合物の中から適宜選択して使用することができる。

本発明においては、上記の不飽和アルコールとイソシアネート化合物とを適宜組み合わせ、公知のウレタン化反応の反応条件の中から適当な条件を設定して反応を行い、反応後、反応溶媒を除去することにより容易に目的とするサイジング剤を得ることができる。

本発明のサイジング剤は、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等の導入量を調整することにより、水に分散する自己乳化型とすることができる他、分子量を大きくすることにより、炭素繊維の糸束の集束性を向上させたり、分子量を小さくすることにより開繊性や柔軟性を改善することもできる。

《作用》

本発明のサイジング剤に含有されるウレタン結合は極性が高いので、炭素繊維表面に存在する $-COOH$ や $-OH$ 等の官能基との親和性が高い一方、サイジング剤中の二重結合は、マトリックスである不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂中の二重結合と架橋反応して強固な結合を形成することができる。

従って本発明のサイジング剤は、炭素繊維表面とマトリックス樹脂の双方に結合するカップリング効果を有するので、炭素繊維とマトリックス樹脂とを強固に接着せしめることができる。

本発明で使用する炭素繊維としては公知のもの

の中から適宜選択することができ、所謂ポリアクリロニトリル系の繊維であっても、ビッチ系の繊維であっても良い。

これらの炭素繊維の表面に、上記のサイジング剤をコーティングするに際しては、本発明のサイジング剤を、例えばメチルエチルケトンのような適当な溶剤に溶解したり、水-エマルジョンの形で分散した後、スプレー塗布、ディップ塗布等公知の方法を適宜採用することができる。この場合、炭素繊維の表面にサイジング剤が付着し易い様に、炭素繊維の表面を予め電解酸化等の方法によって酸化処理しておくことが好ましい。

又、サイジング剤は、経費及び作業環境等の観点から水-エマルジョン型の溶液とすることが好ましい。

本発明においては、これらの塗布溶液に、サイジング後の繊維の耐摩耗性を向上せしめる為に、脂肪族アルコールエステル類（例えば、オレイルオレート等）等の平滑剤を適宜添加することができる。

本発明のサイジング剤はマトリックス樹脂との接着性が良好であり、容易に強固な複合材料を形成することができる。この場合に使用するマトリックス樹脂の具体例としては、例えばエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリアセタール、ポリカーボネート、環状ポリエステル等の熱可塑性樹脂等を挙げることができるが、これらの中でも、特にサイジング剤が有する二重結合と架橋し得る不飽和結合を有する不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂が好ましい。

複合材料を形成せしめる場合のマトリックス樹脂の硬化条件としては、公知の条件の中から適宜選択して採用することができる。

このようにして得られた複合材料の接着強度は、層間剪断強度（ILSS）測定（ショートビーム法）によって評価することができる。この具体的な方法は、例えば炭素繊維含有率60容量%の方向CFRP（炭素繊維マトリックス樹脂複合物）

を作製し、2mm厚×6mm巾×14mm長さの試験片に、支点間距離が10mmとなるように支点を設け、クロスヘッドスピード1mm/分とした場合のILSSを測定するものである。

《発明の効果》

本発明のサイジング剤は、サイジング後の炭素繊維の糸束の集束性を容易とすることができるのみならず、不飽和ポリエステルやビニルエステルとのなじみも良く、架橋反応によって結合することもできるので、これらの樹脂と強固に接着することができる。又、容易に高性能の複合材料を形成することができる。又、不飽和ポリエステルやビニルエステルの硬化速度は、エポキシ樹脂の硬化速度よりも極めて迅速であるので、本発明によって、従来主として使用していたエポキシ樹脂の代わりに不飽和ポリエステルやビニルエステルを使用することができ、これによって複合化の成形サイクルを短縮化することができる。又、複合物のコストの低減も計られるので、本発明は極めて有意義である。

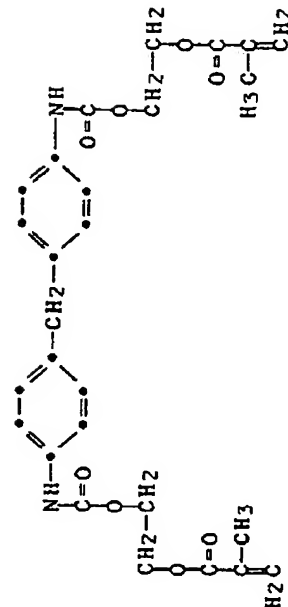
《実施例》

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例 1.

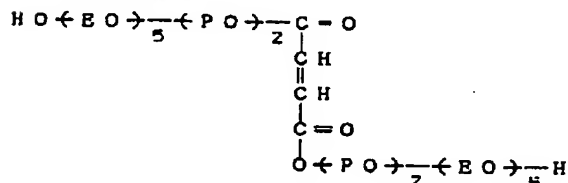
攪拌装置、温度計、N₂ガス導入管、試薬注入管及び排気口を設けた反応器に、メタクリル酸のエチレンオキシド1モル付加物、26.0g及び溶媒としてのトルエン1,000ml、重合禁止剤のハイドロキノン0.01gを加えた後、トルエン500mlに溶解したメチレンビス(4-フェニルイソシアネート)(MDI)25.0gを徐々に加え、90~110℃で3~5時間反応させた。

反応終了後、反応物をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した後、生成物をMEKに溶解して所定濃度に希釈し、サイジング剤1を得た。得られたサイジング剤について、クロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトル等により分析した結果、主成分は次式の構造式を有するものと推定された。



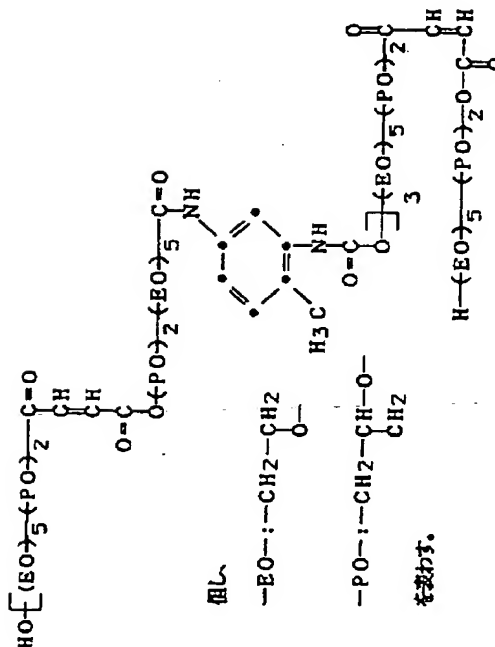
実施例 2.

実施例1の場合と同様の反応器にマレイン酸のプロピレンオキシド2モル、エチレンオキシド5モル付加物



39.40g(0.05モル)、トルエン1,000ml、ハイドロキノン0.01gを加えた後、トルエン500mlに溶解したトリレン-2,4-ジイソシアネート(2,4-TDI)6.53g(0.0375モル)を徐々に加え、90~110℃で3~5時間反応させた。

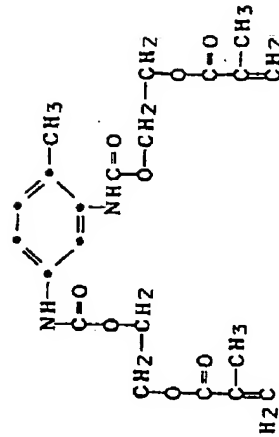
反応終了後、溶媒を除去してサイジング剤2を得た。得られたサイジング剤は70~80℃の温水中に壓搾しながら徐々に添加し、所定濃度の水エマルジョンとして使用することができた。得られたサイジング剤について、クロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトル等により分析した結果、主成分は次式の構造式を有するものと推定された。



実施例 3.

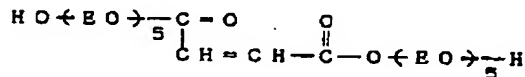
実施例 1 の場合と同様の反応器に、2-HEMA (メタクリル酸のエチレンオキシド 1 モル付加物) 25.00 g、トルエン 1,000 ml、ハイドロキノン 0.01 g を加えた後、トルエン 500 ml に溶解した 2,4-TDI、17.40 g を徐々に加え、90~110℃で 3~5 時間反応させた。

反応終了後、ロータリーエバポレーターにて溶媒を除去してサイジング剤 3 を得た。得られたサイジング剤は、メチルエチルケトンに溶解して所定の濃度に調整した後使用することができる。得られたサイジング剤について、クロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、NMR スペクトル等により分析した結果、主成分は次式の構造式を有するものと推定された。



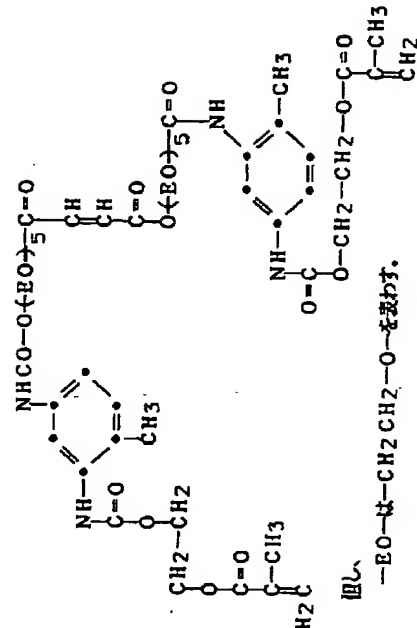
実施例 4.

実施例 1 の場合と同様の反応器に 2,4-TDI 17.40 g、トルエン 500 ml を加え溶解させた後、ハイドロキノン 0.005 g 及びマレイン酸のエチレンオキシド 5 モル付加物



(但し、-EO-は-CH₂CH₂O-を表わす。)

27.80 g を 500 ml のトルエンに溶解させて、徐々に加え、70℃で 5 時間反応させた後、ハイドロキノン 0.005 g、2-HEMA 13.00 g を 500 ml のトルエンに溶解させて徐々に加え、90~100℃で 5 時間反応させた。反応終了後、ロータリーエバポレーターにて溶媒を除去してサイジング剤 4 を得た。得られたサイジング剤は、70~80℃の温水中に攪拌しながら徐々に加え、所定濃度の水エマルジョン系として使用することができた。得られたサイジング剤について、クロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、NMR スペクトル等により分析した結果、主成分は次式の構造式を有するものと推定された。



但し、-EO-は-CH₂CH₂O-を表わす。

実施例5.

下記に示す炭素繊維、CF-1、CF-2及びCF-3並びに実施例1~4で製造したサイジング剤を使用して、ユビカー3140(日本ユビカ製不飽和ポリエステル樹脂の登録商標)、ポリセッター2167(日立化成製不飽和ポリエステル樹脂の登録商標)及び、ネオボール8250H(日本ユビカ製ビニルエステル樹脂の登録商標)との複合材料を製造した。又、比較として、ビスフェノールA系エポキシサイジング剤(油化シェル製、エポコート828®)を常法に従って使用した。

(ビッチ系炭素繊維の製造)

1) CF-1の製造

石油ピッチを熱重合反応させ、約55%の光学異方性を有する軟化点約235℃の炭素質ピッチを得た。このピッチを370℃で円筒型遠心分離装置で分離して、98%の光学異方性を有するピッチを分離した。

このようにして得られたピッチを紡糸し、不融

て150℃で1時間加熱した。

得られた複合材料から2mm厚さ×6mm幅×14mm長さの試験片を作製した。この試験片は、炭素繊維含有率60容量%の一方向CFRPであった。

次に、上記試験片を用いて、支点間距離10mm、クロスヘッドスピード1mm/分でILSS(kg/mm²)を測定した。

炭素繊維としてCF-1、マトリックスとして日本ユビカ製、ユビカー3140®を使用した場合の結果は次の通りであった。

表1

サイジング剤	溶媒	濃度 (重量%)	付着量 (重量%)	ILSS	
比較例	—	—	—	7.0	
本発明	①	MEK	2.5	1.8	8.7
本発明	②	水	2.0	1.7	8.8
本発明	③	MEK	2.5	1.8	8.7
本発明	④	水	2.0	1.8	8.9
比較例	エポキシ	MEK	2.5	1.8	7.5

化した後、約1,500℃で焼成を行い高強度の炭素繊維を得、次いでサイジング処理に十分適した表面とするために、繊維の表面を電解酸化によって酸化処理を行い、炭素繊維CF-1を作製した。

2) CF-2の製造

焼成を2,200℃で行った他は、CF-1の場合と同様にして高強度率の炭素繊維CF-2を作製した。

3) CF-3の製造

東レ製のPAN系高強度炭素繊維(T-300B-6000-50B®)を、メチルエチルケトンを用いて二昼夜超音波洗浄器中で脱サイズして、炭素繊維CF-3を作製した。

複合材料の製造は、各マトリックス樹脂100部に対して、ベンゾイルパーオキサイド(化薬ヌーリー製カドックスB-CH50®)2部及び、パーオキシ・ジカーボネート(化薬ヌーリー製パーカドックス16®)0.6部を硬化剤として用い、80℃で1時間プレスした後、オープンに

表1の結果は、本発明のサイジング剤が、高強度ピッチ系炭素繊維と不飽和ポリエステルマトリックスとの複合化に極めて有効であることを実証するものである。

実施例6.

炭素繊維としてCF-1、マトリックスとして日立化成製、ポリセッター2167®を使用した場合は次の通りであった。

表2

サイジング剤	溶媒	濃度 (重量%)	付着量 (重量%)	ILSS	
比較例	—	—	—	6.8	
本発明	①	MEK	2.5	1.8	8.5
本発明	②	水	2.0	1.8	8.7
比較例	エポキシ	MEK	2.5	1.6	7.2

表2の結果も表1の場合と同様、本発明のサイジング剤が、高強度ピッチ系炭素繊維と不飽和ポ

リエステルマトリックスとの複合化に極めて有効であることを実証するものである。

実施例 7.

炭素繊維としてCF-1、マトリックスとして日本ユビカ製、ネオボール-8250H®を使用した場合は次の通りであった。

表 3

	サイジング剤	溶媒	濃度 (重量%)	付着量 (重量%)	ILSS
比較例	—	—	—	—	7.8
本発明	①	MEK	2.5	1.8	9.2
本発明	②	水	2.0	1.7	9.3
本発明	③	水	2.0	1.8	9.5
比較例	エポキシ	MEK	2.5	1.6	8.1

表3の結果は、本発明のサイジング剤が、高強度ビッチ系炭素繊維とビニルエステルマトリックスとの複合化に極めて有効であることを実証する

実施例 9.

炭素繊維としてCF-2、マトリックスとしてネオボール-8250H®を使用した場合は次の通りであった。

表 5

	サイジング剤	溶媒	濃度 (重量%)	付着量 (重量%)	ILSS
比較例	—	—	—	—	7.0
本発明	①	MEK	2.5	1.7	8.5
本発明	②	水	2.0	1.8	8.9
比較例	エポキシ	MEK	2.5	1.5	7.5

表5の結果は、焼成温度の高い高弾性ビッチ系炭素繊維とビニルエステルマトリックスの複合化に対しても、本発明のサイジング剤が有効であることを実証するものである。

実施例 10.

炭素繊維としてCF-3、マトリックスとして

ものである。

実施例 8.

炭素繊維としてCF-2、マトリックスとしてユビカー3140®を使用した場合は次の通りであった。

表 4

	サイジング剤	溶媒	濃度 (重量%)	付着量 (重量%)	ILSS
比較例	—	—	—	—	6.2
本発明	①	MEK	2.5	1.7	7.8
本発明	②	MEK	2.5	1.7	7.7
本発明	③	水	2.0	1.6	8.0
比較例	エポキシ	MEK	2.5	1.5	6.8

表4の結果は、焼成温度の高い高弾性ビッチ系炭素繊維の場合にも、不飽和ポリエステルとの複合化に本発明のサイジング剤が極めて有効であることを実証するものである。

ユビカー3140®を使用した場合は次の通りであった。

表 6

	サイジング剤	溶媒	濃度 (重量%)	付着量 (重量%)	ILSS
比較例	—	—	—	—	7.1
本発明	①	MEK	2.5	1.8	8.8
本発明	②	水	2.0	1.6	8.9
比較例	エポキシ	MEK	2.5	1.7	7.8

表6の結果は、PAN系炭素繊維に対しても、ビッチ系炭素繊維の場合に劣らず本発明のサイジング剤が有効であることを実証するものである。

実施例 11.

炭素繊維としてCF-3、マトリックスとしてポリセッター2167®を使用した場合は次の通りであった。

表 7

	サイジング剤	溶媒	濃度 (重量%)	付着量 (重量%)	ILSS
比較例	—	—	—	—	7.0
本発明	②	水	2.0	1.6	8.8

実施例 12.

炭素繊維としてCF-3、マトリックスとして
ネオポール-8250H⑤を使用した場合は次の
通りであった。

表 8

	サイジング剤	溶媒	濃度 (重量%)	付着量 (重量%)	ILSS
比較例	—	—	—	—	8.0
本発明	②	水	2.0	1.6	9.3
比較例	エポキシ	MEK	2.5	1.7	8.5